

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05087

研究課題名（和文）高密度発光性欠陥導入による珪酸塩結晶への蛍光フォトクロミズム誘起

研究課題名（英文）Photochromism in silicate emission of induced by high-density emissive defects

研究代表者

米崎 功記 (YONEZAKI, Yoshinori)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：20377592

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：露光量に応じて光学特性が変化するフォトクロミック物質は、調光材や光センサー、情報記録媒体などへの応用が期待される光機能性材料である。Eu³⁺含有Ba₃MgSi₂O₈は励起時に橙色で発光する蛍光体だが、近年、特定の刺激光に曝すことで発光色が橙色から紫色に変化する（蛍光フォトクロミズムをしめす）ことが明らかとなった。本研究ではラマン分光法を用いた結晶構造解析、電子スピン共鳴分光法を用いた電子構造解析を通してBa₃MgSi₂O₈:Eu³⁺蛍光体の発光色が光刺激により変化するメカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォトクロミック物質は、露光による色制御、呈色の程度からの露光量見積もりを可能にする光機能性材料として実用化される光機能性材料であるが、同物質の呈色の程度は物質そのものの色だけでなく、形状や表面状態で異なるため、使用形態ごとに製造時の形態制御や、物性評価時の補正を要する。本研究で研究対象とした蛍光フォトクロミズムは、モニタの対象となる発光色（スペクトル形状）が物質の形態に依存せず、露光量に対応しており、定量評価に適した現象である。本研究では露光により大きな発光色変化をしめす蛍光体を開発するための結晶構造上の設計指針を調査したもので、実用上大きな意義のある成果である。

研究成果の概要（英文）：Photochromism is a photoinduced reversible transition in optical characters. Because of the reversibility, photochromic materials are applicable to various optical materials, such as light control glasses, optical sensors, optical memories and so forth. Ba₃MgSi₂O₈:Eu³⁺ is an inorganic phosphor which shows Eu³⁺-derived orange emission. In recent years, it has been found that the orange emission observed from the phosphor turn purple after photostimulation. In this study, the mechanism of the emission-color change was clarified from the structural viewpoint by Raman spectroscopy and from electronic viewpoint by electron spin resonance spectroscopy.

研究分野：光機能性無機材料

キーワード：蛍光体 結晶構造解析 フォトクロミズム

1. 研究開始当初の背景

露光量に応じて呈色をしめす物質はフォトクロミック物質と呼ばれ、調光ガラスや紫外線・放射線センサー、情報記録材料などへの応用が進められている光機能性材料である。無機物質は“安定”で、高温、高圧、酸塩基下といった“過酷な環境下でも劣化しない”特徴をもつため、無機フォトクロミック物質に関して実用化を念頭に置いた数多くの研究が行われている。フォトクロミック物質に求められる条件として、(1)光刺激に対する色変化の速さ、(2)色変化の視認性、(3)刺激光波長依存性、(4)色の安定性、(5)可逆性が挙げられるが、近年、これらの条件を満たす新たな無機フォトクロミック化合物群として酸化物が注目を集めている。なかでもアルカリ土類珪酸塩は、剛直な Si-O 結合由来の高い安定性と光透過性が、光学材料として要求される条件に合致する。このような背景のもと、研究代表者は青色発光を示す無色のアルカリ土類珪酸塩蛍光体 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}$ が(1)、(2)、(5)の条件を満足するフォトクロミック物質として機能することを明らかにした[1, 2]。この蛍光体を X 線や紫外線に曝すと橙に呈色する(フォトクロミズムをしめす)が、注目すべきは励起時に観測される発光が青色から紫色に変化する点である(以下、この現象を蛍光フォトクロミズムと呼ぶ)。

蛍光フォトクロミズムは無機物質では稀有な現象で、室温で発光色変化が発現したことにも高い新奇性が認められる。蛍光フォトクロミズムは自発光型の視認性の良い現象で、暗い場所でも励起さえできればその発光色から物質の状態(光刺激を受けたかどうか)を確認できる。また励起した場所だけが発光をしめす特徴を活かして、微小領域の状態を確認することも可能で、3次元顕微鏡観察による蛍光バイオイメージングや表示材料用蛍光体への展開も期待される。

2. 研究の目的

光刺激により $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}$ 励起時の発光が青から紫に変化した理由は、光刺激時に生成した化学種からの発光が、もともと添加されている Eu イオン由来の発光と加法混色の原理で重なって見えたためである。そのため蛍光フォトクロミズムを理解するためには、光刺激により生じた発光化学種の特定とその発現メカニズムを明らかにする必要がある。本研究では $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ と同型の結晶に Eu^{3+} イオンを添加した蛍光体に焦点を絞り、

- (1) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 類縁化合物蛍光体の蛍光フォトクロミズム調査
 - (2) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ と同型の構造をもつ酸化物蛍光体の蛍光フォトクロミズム調査
 - (3) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ と同型の構造をもつ酸化物単結晶の光化学反応調査
- を通して、蛍光フォトクロミズムに寄与する光誘起発光化学種の特定と発現メカニズムの解明を試みた。

3. 研究の方法

- (1) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 類縁化合物蛍光体の蛍光フォトクロミズム調査
 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}$ を構成する陽イオンの一部を別のイオンに置き換えた類縁化合物蛍光体 $\text{Ba}_3M_2\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}$ ($M: \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) を高温固相反応により合成し、これらの蛍光体から観測される蛍光フォトクロミズムを比較することで、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 内に含まれる陽イオンの違いや、それに伴う結晶構造変化、 Eu^{3+} イオン周りの配位環境が蛍光フォトクロミズムに及ぼす影響を調査した。
- (2) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ と同型の構造をもつ酸化物蛍光体の蛍光フォトクロミズム調査
 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ と同型構造をもつ硫酸塩、リン酸塩蛍光体を高温固相反応により合成し、光刺激前後の発光スペクトルを試料間で比較し、特定の構造ユニットが蛍光フォトクロミズムに及ぼす影響を調査した。
- (3) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ と同型の構造をもつ硫酸塩単結晶の光化学反応調査
 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ と同型の構造をもつ硫酸塩単結晶を過飽和水溶液から育成し、光刺激時に起こる分光学的性質の角度依存性についてラマン分光法並びに電子スピン共鳴分光法により調査した。

4. 研究成果

- (1) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 類縁化合物蛍光体の蛍光フォトクロミズム調査
 Eu^{3+} イオンを発光イオンとして添加した $\text{Ba}_3M_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ($M: \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) について、合成直後に測定した発光スペクトル(発光の色分布)と、キセノンランプの光で 10 分間光刺激した後の発光スペクトルを図 1 にしめす。合成直後はどの試料からも橙-赤色に該当する 580-630 nm の波長域に線幅の細い数本の発光ピークが見られた。当該発光は添加された Eu^{3+} イオンの殻内電子遷移 ($4f^6-4f^6$) に伴う発光であった。一方、紫外から近紫外波長域の光刺激を施した試料からは ($\text{BaCa}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}$ の場合は紫外光刺激のみ)、若干強度が減少した Eu^{3+} 橙色発光に加え、青色に該当する 400-500 nm の波長域に線幅の広い発光が確認され、それに伴い発光色が橙から紫に

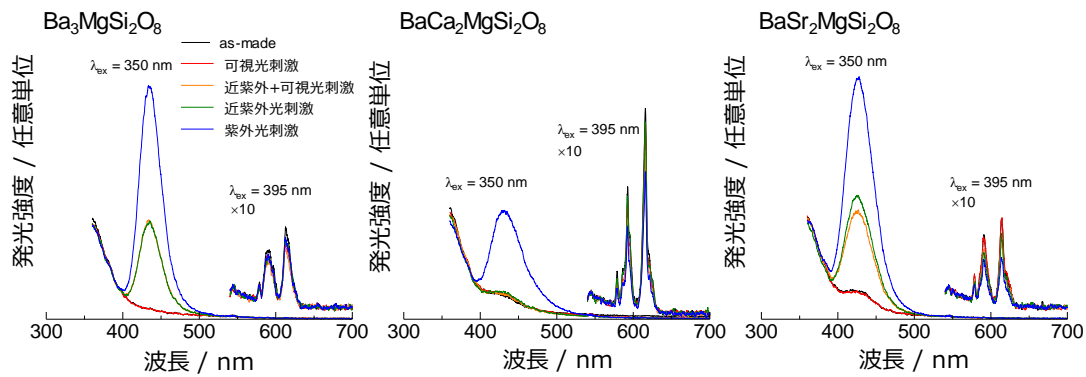


図1 $BaM_2MgSi_2O_8:Eu^{3+}$ (M : Ba, Ca, Sr)の合成直後(as-made)と種々の波長域の光を用いた光刺激後の発光スペクトル

変化した。光刺激時間が長くなるにつれ、橙色発光の減衰と青色発光の高強度化の程度が漸的に増大し、発光色変化が光刺激による現象であることが確認された。光刺激後に出現した青色発光のピーク形状、波長域は還元雰囲気下で合成した $BaM_2MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ から確認された発光のスペクトルと一致しており[2, 3]、 Eu^{2+} イオン由来の発光であった。以上の結果は、 $BaM_2MgSi_2O_8$ に添加された Eu^{3+} イオンの一部が光刺激により Eu^{2+} イオンに還元したことをしめしている。

(2) $Ba_3MgSi_2O_8$ と同型の構造をもつ酸化物蛍光体の蛍光フォトクロミズム調査

$Ba_3MgSi_2O_8$ と同型の結晶構造を有する $Na_2BaMgP_2O_8$ に Eu^{3+} イオンを添加した $Na_2BaMgP_2O_8:Eu^{3+}$ を合成し、励起したところ橙色発光が確認された。発光スペクトルにおいて 570-630 nm の波長域の線幅の狭い発光ピークに対応した同発光は、 Eu^{3+} イオンの $4f^6-4f^6$ 殻内電子遷移に伴う発光であった(図2、as-made)。 $Na_2BaMgP_2O_8:Eu^{3+}$ を市販の紫外ランプで30分程度光刺激したところ、励起時の発光色が青色に変化した。発光スペクトルからは Eu^{3+} 由来の橙色発光のわずかな減少と、370-450 nm の青色光波長域の線幅の広い発光ピークの出現が確認された。 $Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{3+}$ と同様、光刺激後に現れた 350-450 nm の発光ピークは、還元雰囲気下で合成した $Na_2BaMgP_2O_8:Eu^{2+}$ の発光のスペクトルと同形状であったため、発光色変化の原因がユウロピウムイオンの還元によるものであることが明らかとなった。 $Na_2BaMgP_2O_8:Eu^{3+}$ で蛍光フォトクロミズムが確認されたことは、 $Ba_3MgSi_2O_8$ 型の結晶を宿主相とした蛍光体に、蛍光フォトクロミズム発現に関わる共通の構造的特徴があることを示唆している。

$Na_2BaMgP_2O_8$ に添加された Eu^{3+} イオンが光刺激時に還元された原因を解明するため、電子スピン共鳴(ESR)法により $Na_2BaMgP_2O_8$ ホスト結晶中の光化学反応を調査した。図3に $Na_2BaMgP_2O_8$ 結晶の ESR スペクトルをしめた。合成直後の $Na_2BaMgP_2O_8$ からは等間隔に分裂した6本のシグナルが観測された。现阶段で同シグナルがどのような電子に由来するのか同定できていないが、合成雰囲気の違いによる ESR スペクトルの差異は認められなかった。一方、光刺激後の $Na_2BaMgP_2O_8$ からは、上記の6本のシグナルに加え、 $g = 1.866, 2.002, 2.186$ の位置に新たなシグナルが確認された。 $g = 1.866, 2.186$ のシグナルは高温固相反応により合成したリン酸

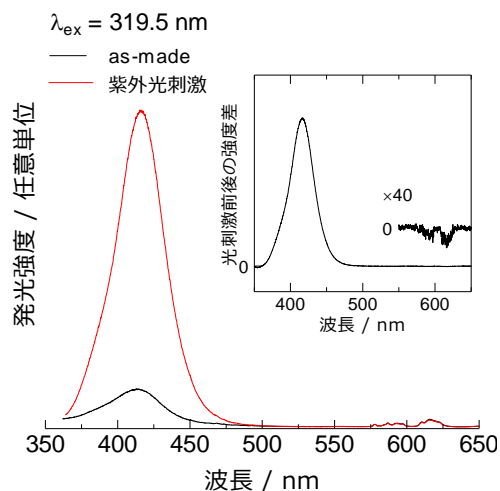


図2 $Na_2BaMgP_2O_8:Eu^{3+}$ の合成直後(as-made)と紫外光刺激後の発光スペクトル(挿入図は両者の差スペクトル)

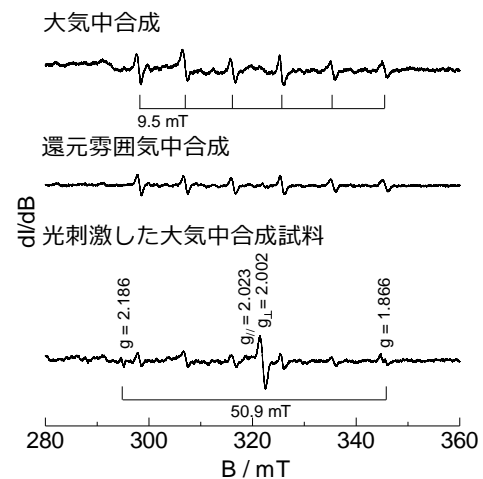


図3 $Na_2BaMgP_2O_8$ 結晶相の ESR スペクトル

塩においてしばしば見られるもので、格子間隙水素の核スピンによる超微細構造である[4]。g = 2.002 に現れたピークは、束縛電子が光刺激後に移動したため生成したため電子欠陥によるものと考えられる。以上の結果は、光刺激時にホスト結晶相から放出される伝導電子が Eu^{3+} イオンを還元したことをしめしている。また、刺激光波長を変えることで $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}$, $\text{Na}_2\text{BaMgP}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}$ における Eu^{3+} の還元反応の逆反応を優勢にし、発光色をもとに戻すことにも成功した。

$\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ と同型の硫酸塩である KNaSO_4 に Eu^{3+} イオンを添加した蛍光体においても、銅の $\text{K}\alpha$ 線による光刺激で Eu^{3+} イオンの還元反応に伴う橙から青への発光色変化を誘起できた。ただし $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}$ や $\text{Na}_2\text{BaMgP}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}$ とは異なり、一旦光刺激により誘起した $\text{KNaSO}_4: \text{Eu}^{2+}$ の青色発光は、紫外・励起光下で元の橙色に戻ることは無く、発光色を元に戻すことはできなかった。

(3) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ と同型の構造をもつ硫酸塩単結晶の光化学反応調査

$\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}$ において観測された蛍光フォトクロミズムが、ホスト結晶相から放出された伝導電子によるユウロピウムイオンの還元に基づく現象であることが明らかになったため、次に単結晶試料を用いて伝導電子放出に係る構造的要因の解明に取り組んだ。 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ は不安定な局所構造を有しており、単結晶化が難しいと判断したため、同型化合物 $\text{K}_3\text{NaS}_2\text{O}_8$ について過飽和水溶液から単結晶を育成し、顕微ラマンスペクトルならびに ESR スペクトルの角度依存性から光化学反応時の伝導電子放出について考察した。光刺激後の $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ の単結晶に対して測定した ESR スペクトルの静磁場印加角度依存性を図 4 に示す。磁場印加角度に依存した ESR シグナルの分裂、会合に加え、正弦波状の共鳴磁場シフトが確認された。同様の変化は bc 面内の印加角度依存性にもみられており、結晶軸から傾いた方向に g 値異方性をもつ電子欠陥が、局所対称性を反映した等価位置に分布していたことが明らかとなった。以上の結果は $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ およびその類縁化合物の結晶構造を反映した特定の位置から電子が放出されたことをしめしている。

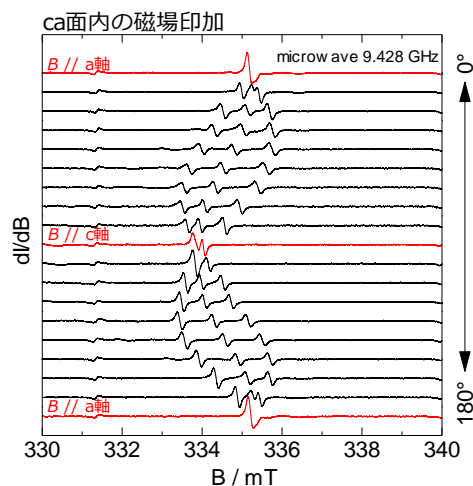


図 4 ESR スペクトルの静磁場角度依存性

以上の結果から蛍光フォトクロミズムに関して明らかになった点を以下のようにまとめることができる。

- (1) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ と同型の化合物に含まれる特定の構造が光刺激により電子を放出する
- (2) 同化合物に Eu^{3+} イオンが共存する場合、光刺激により放出された電子は Eu^{3+} と会合し、 $\text{Eu}^{3+}\text{-e}^-$ 会合体 (F_A センター) もしくは Eu^{2+} イオンが生成する
- (3) Eu^{3+} イオンが減少し、 $\text{Eu}^{3+}\text{-e}^-$ 会合体や Eu^{2+} が増加することで、蛍光体としての発光色が変化する

<引用文献>

1. Y. Yonezaki et al., J. Photochem. Photobiol A: Chem. 367 (2018) 406-410.
2. Y. Yonesaki et al., J. Solid State Chem2 (2009) 547-554.
3. Y. Yonesaki, J. Solid State Chem. 201 (2013) 324-329.
4. K. Nakashima et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 1606-1607.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yonezaki Yoshinori, Yanai Ryo	4. 巻 876
2. 論文標題 X-ray induced electron defects in photochromic Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ : Eu ³⁺ and isostructural K ₃ Na(SO ₄) ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 160111 ~ 160111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.160111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yonezaki Yoshinori	4. 巻 338
2. 論文標題 CuK α -radiation (λ = 0.154 nm) induced emission-color change in Eu-doped KNaSO ₄	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators A: Physical	6. 最初と最後の頁 113494 ~ 113494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sna.2022.113494	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yonezaki Yoshinori	4. 巻 398
2. 論文標題 Emission-color change in Eu-doped high-symmetry glaserite-type silicates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112645 ~ 112645
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112645	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yonezaki Yoshinori	4. 巻 934
2. 論文標題 UV-vis induced emission-color switching in Eu-doped BaNa ₂ MgP ₂ O ₈	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 168007 ~ 168007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2022.168007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yonezaki Yoshinori
2. 発表標題 UV-light induced emission-color change in alkaline-earth magnesium silicates
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝俣優希, 米崎功記
2. 発表標題 光刺激によるBaNaPO ₄ :Eu蛍光体の発光色変化
3. 学会等名 第16回日本フラックス成長研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------